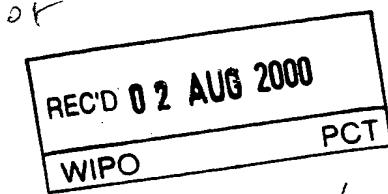


10/018536



DE 00/1775

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 30 706.7

**Anmeldetag:** 2. Juli 1999

**Anmelder/Inhaber:** Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH,  
Schkopau/DE

**Bezeichnung:** Katalysatorzusammensetzung und Verfahren zur  
Herstellung von syndiotaktischen  
Styrolpolymeren

**IPC:** C 08 F 4/642

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 24. Juli 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Hiebinger

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

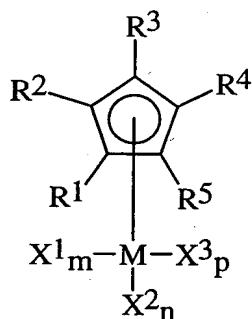
## Zusammenfassung

### **Katalysatorzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren**

Die Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzusammensetzung, sowie ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung für die Fertigung von Formkörpern beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen oder thermoformen sowohl in unverstärkter als auch in faserverstärkter Form.

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen

a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel



und

b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung und

und

c) mindestens ein Alumoxan.

## **Katalysatorzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren**

Die Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorzusammensetzung.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung für die Fertigung von Formkörpern beispielsweise durch Extrusion, Spritzgießen oder Thermoformen sowohl in unverstärkter als auch in faserverstärkter Form.

Die komplexkoordinative Polymerisation von Styrolmonomeren zu selektiv syndiotaktischen Styrolhomo- und -copolymeren gelingt unter Verwendung spezifischer Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenen und deren Halbsandwich-Analoga.

Für die Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren mittels Katalysatorzusammensetzungen auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sind verschiedene Katalysatoren bzw. Katalysatorsysteme bekannt.

Hierzu ist ein Katalysator zur Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren bekannt, der das Reaktionsprodukt aus einem  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex des Titans und einer organisch-oxidierten Aluminiumverbindung umfaßt (EP 0 861 853). Diesem Katalysator haftet jedoch der Nachteil an, daß er bei der Massepolymerisation von Styrol zwar zu syndiotaktischen Polymerisaten führt, jedoch einerseits relativ hohe Konzentrationen an organisch-oxidierte Aluminiumverbindung, bezogen auf den  $\eta^5$ -Cyclopentadienylkomplex des Titans, erfordert und andererseits nur eine relativ kleine Ausbeute an syndiotaktischem Polystyrol liefert und somit nur eine geringe Polymerisationsaktivität, bezogen auf die eingesetzten Katalysator- und Monomermengen sowie die Polymerisationszeit, aufweist.

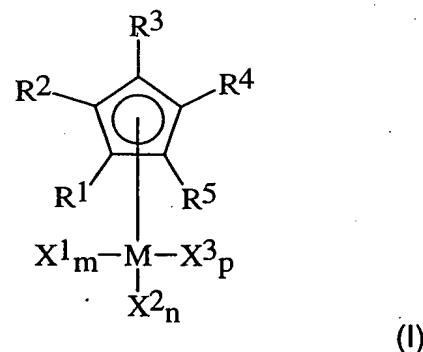
Schließlich ist ein Katalysatorsystem bekannt, das neben einer spezifischen Katalysatorkomponente eine organische Borverbindung, eine organische Aluminiumver-

bindung bzw. eine organische Zinnverbindung enthält und zur Polymerisation von Olefinen und zur Synthese von syndiotaktischem Polystyrol geeignet ist (WO 97/07141). Obwohl mit diesem Katalysatorsystem höhere Polymerisationsaktivitäten erzielt werden können, erweist es sich als nachteilig, daß unter den Bedingungen technisch relevanter Polymerisationsverfahren wie beispielsweise der Massopolymerisation sehr hohe Molmassen der syndiotaktischen Polystyrole erhalten werden, die mit den für Kunststoffe üblichen Verarbeitungsverfahren und -bedingungen wie beispielsweise Spritzgießen oder Extrusion kaum verarbeitbar sind.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren unter Verwendung dieser Katalysatorzusammensetzung zu entwickeln, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und sich durch eine hohe Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung bei gleichzeitig vertretbarer Molmasse der syndiotaktischen Polystyrole auszeichnen.

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen

a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



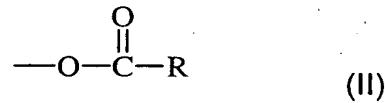
wobei

M

ein Metall der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente,

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkenylgruppe oder eine Gruppe der Struktur  $-OR$ ,  $-NR_2$ ,  $-PR_2$ ,  $-SR$  oder  $-BR_3$  mit R gleich oder unterschiedlich analog zu  $R^1$  bis  $R^5$  mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 25, wobei ein oder mehrere Reste  $R^1$  bis  $R^5$  zu einem oder mehreren Ringsystemen zusammengeschlossen sein können,

$X^1, X^2, X^3$  Wasserstoff, Chlor, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15 und mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



mit

R als Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe, Alkylarylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15, wobei die Reste der Gruppen  $X^1, X^2$  und  $X^3$  gleich oder unterschiedlich sein können und mindestens eine Gruppe der Formel (II) zusätzlich mindestens ein Fluoratom anstelle eines mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms enthält, darstellt und

$m, n, p$

gleich 0, 1, 2 oder 3 sein können und die Summe

00.07.99

7

aus m, n und p gleich 1, 2 oder 3 ist,  
und die auch in dimerer Form vorliegen kann,

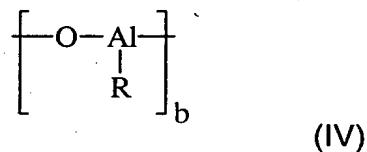
b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



mit

- R als Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Alkenylgruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 2 bis 12,
- Y als Wasserstoff, Halogen oder Alkoxygruppe,
- a als ganze Zahl von 1 bis 3 und

c) mindestens ein Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV)



wobei

- R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sein können, und
- b eine ganze Zahl von 2 bis 30 bedeutet.

Der Erfindung gemäß liegt das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindungen zu den Metallkomplexverbindungen im Bereich von 0,5 bis 300 und das Molverhältnis der Alumoxane zu den Metallkomplexverbindungen beträgt 5 bis 1000.

Der Erfindung entsprechend enthält die Metallkomplexverbindung als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe die Cyclopentadienylgruppe, die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Indenylgruppe, die Tetrahydroindenylgruppe, die Fluorenylgruppe oder die Tetrahydrofluorenylgruppe.

Entsprechend der Erfindung enthält die Metallkomplexverbindung als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe die Octahydrofluorenylgruppe.

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatorzusammensetzung als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Trifluoracetatgruppe oder/und die Pentafluorbenzoatgruppe.

Der Erfindung gemäß wird als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) der Katalysatorzusammensetzung eine solche verwendet, bei der a einen Wert von 3 besitzt. Als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) kann Triisobutylaluminium Verwendung finden.

Entsprechend der Erfindung kann das Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) der Katalysatorzusammensetzung teilweise oder vollständig durch eine oder mehrere organische Borverbindungen substituiert sein.

Als Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) kann ein Methylalumoxan eingesetzt werden.

Die Herstellung der genannten Katalysatorzusammensetzung kann erfindungsgemäß durch die Umsetzung der genannten Komponenten in umgekehrter Reihenfolge stattfinden.

Gemäß der Erfindung wird die genannte Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, insbesondere von syndiotaktischen Styrolpolymeren, verwendet.

Entsprechend der Erfindung können die syndiotaktischen Styrolpolymeren dadurch hergestellt werden, daß die Monomeren in Gegenwart der genannten Katalysatorzusammensetzung bei einem Molverhältnis von Monomeren zu Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) von 20 bis 1 000 000, vorzugsweise von 30 000 bis 800 000 und bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise von 40 °C bis 100 °C, polymerisiert werden.

Als Monomer zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren kann erfindungsgemäß Styrol eingesetzt werden. Weiterhin können als Monomere substituierte Styrole verwendet werden. Auch andere Vinylmonomere können als Comonomere Verwendung finden. Entsprechend können Styrol und p-Methylstyrol als Monomere eingesetzt werden.

9

Der Erfindung entsprechend können zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren zusätzlich bezüglich der Metallkomplexverbindungen als Donatoren wirksame Substanzen zugesetzt werden. Solche als Donatoren wirksame Substanzen sind beispielsweise Phenylsilan oder Octylsilan.

Schließlich können syndiotaktische Styrolpolymere erfindungsgemäß durch Polymerisation mit der aufgeführten Katalysatorzusammensetzung hergestellt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung an einigen ausgewählten Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Herstellung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer

Zur Herstellung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer wurde von  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5-Pentamethyl-cyclopentadienyltitantrimethoxid als Zwischenverbindung ausgegangen. Hierzu wurden 3,33 ml einer 0,5 molaren Lösung dieser Verbindung in Toluol langsam unter Rühren bei Raumtemperatur in 10 ml einer 1 molaren Lösung von Trifluoressigsäure in Toluol in einer Glovebox unter Argonatmosphäre eingebracht und weitere 20 Stunden bei diesen Bedingungen belassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck teilweise entfernt und das  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer auskristallisiert. Gleichfalls in der Glovebox wurden die Kristalle abgetrennt und mit wenig Toluol gewaschen. Sie zeigten nach dem Trocknen eine intensive bräunlich-rote Farbe.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

$[(Cp^*Ti(OCOCF_3)_2)_2]$ :

Experimentell: C: 41,8 % H: 3,9 % Ti: 11,5 %

Berechnet: C: 41,0 % H: 3,9 % Ti: 11,7 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:

Für die Polymerisation von Styrol zu einem syndiotaktischen Polymer wurde ein Katalysatorpremix als Lösung in einem 10 ml Maßkolben durch aufeinanderfolgende Zugabe von 3,73 ml einer 1,61 molaren Methylalumoxanlösung in Toluol, 3 ml einer 1,0 molaren Triisobutylaluminiumlösung in Toluol, 3,0 ml einer 0,0127 molaren Lösung von  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) (berechnet als Monomer) in Toluol sowie der Restmenge an Toluol in einer Glovebox unter Argonatmosphäre unter Rühren hergestellt und mindestens 45 min konditioniert.

Zur Durchführung der Polymerisationen wurden Glasampullen mit eingewölbtem Boden gleichfalls in einer Glovebox unter Argonatmosphäre mit je 5 ml Styrol gefüllt sowie mit Septa und Aluminiumbördelkappen verschlossen. Die Reinigung des Styrols war zuvor durch Sauerstoffentfernung mittels Stickstoffspülung, Überleiten über eine aktivierte Aluminiumoxidsäule und Hydrierung unter Verwendung eines Palladiumkontakte zur Entfernung des Phenylacetylen erfolgt. Nach dem Ausschleusen von Katalysatorpremix und Styrolampullen aus der Glovebox wurden letztere in einem Wasserbad bei Polymerisationstemperatur 10 min temperiert. Die Auslösung der Polymerisation erfolgte durch inerte Zugabe von 63  $\mu$ l der Premixlösung unter eingehendem Homogenisieren. Als Polymerisationstemperatur wurde 50 °C und als Polymerisationszeit 45 min gewählt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte nach der entsprechenden Reaktionszeit durch Zugabe von Methanol. Das entstandene Polymere wurde isoliert und im Vakuum 40 min bei 150 °C sowie 30 min bei 250 °C getrocknet. Auf der Grundlage der Auswaage wurde der Polymerisationsumsatz ermittelt. Die molaren Verhältnisse der Komponenten in der Zusammensetzung trugen hierbei: Styrol : MAO : TIBA : Ti = 233 333 : 200 : 100 : 1,27.

Als Ergebnis wurde ein Polymerisationsumsatz von 27,9 Massenprozent ermittelt und daraus die Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung in kg syndiotaktischen Polystyrols, bezogen auf die Menge an Metallkomplexverbindung (als Monomer) in mol, die Menge an Styrol in mol und die Polymerisationszeit in h, zu 48500 berechnet. Die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) wurde mittels DSC zu 268 °C und die Kristallisationstemperatur ( $T_k$ ) zu 216 °C bestimmt.

### Beispiel 2: (Vergleichsbeispiel)

In diesem Beispiel wurde die gleiche Metallkomplexverbindung wie im Beispiel 1,  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitanbis(trifluoracetat) als Dimer, eingesetzt und unter analogen Polymerisationsbedingungen wie im Beispiel 1 gearbeitet; jedoch wurde hier auf die Verwendung von Triisobutylaluminium als aluminiumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel  $R_a Al Y_{3-a}$  verzichtet. Es wurde ein Polymerisationsumsatz von 11,9 Massenprozent bestimmt und daraus eine Polymerisationsaktivität der Katalysatorzusammensetzung von 20600 kg SPS/(mol Kat x mol St x h) bestimmt. Wie diese Polymerisationsergebnisse des erhaltenen syndiotaktischen Polystyrols im Vergleich zu denen des Beispiels 1 belegen, werden bei dieser nicht erfindungsgemäßen Vorgehensweise insbesondere wesentlich geringere Polymerisationsumsätze und damit stark reduzierte Polymerisationsaktivitäten erhalten.

### Beispiel 3:

#### Herstellung von $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantrimethoximonotrifluoracetat

Für die Darstellung von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantrimethoximonotrifluoracetat wurde  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid als Ausgangsverbindung gewählt. In einer Glovebox unter Argonatmosphäre wurden 10 ml einer 1,0 molaren Lösung dieser Ausgangsverbindung in Toluol langsam mit 10 ml einer 1,0 molaren Lösung von Trifluoressigsäure in Toluol bei ca. 25 °C unter Rühren vereinigt und weitere 20 Stunden einer Nachreaktion überlassen. Dieses Gemisch wurde anschließend unter Rühren und bei reduziertem Druck vorsichtig eingeengt und jeweils für mehrere Tage so belassen. Schließlich wurden unter hohem Vakuum sämtliche flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wurde eine höherviskose Flüssigkeit von gelboranger Farbe erhalten.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

Experimentell: C: 52,6 % H: 6,0 % Ti: 12,8 %

Berechnet: C: 51,5 % H: 5,9 % Ti: 12,1 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:

Die Durchführung der Polymerisationen mit dieser Metallkomplexverbindung als Bestandteil der Katalysatorzusammensetzung erfolgte unter den gleichen in Beispiel 1 angegebenen Präparations-, Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen, wobei jedoch eine 0,01 molare Lösung der Metallkomplexverbindung zur Bereitung des Premix verwendet wurde und demzufolge die molaren Verhältnisse der Komponenten in der Zusammensetzung Styrol : MAO : TIBA : Ti = 233 333 : 200 : 100 : 1 betragen. Der erhaltene Umsatz und die daraus ermittelte Polymerisationsaktivität sowie die Kennwerte des syndiotaktischen Polystyrols einschließlich der mittels SEC durch Eichung an Normalpolystyrolen definierter Molmassen erhaltenen massenmittleren Molmasse  $M_w$  in g/mol und der Polydispersität als Quotienten aus massenmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse sind in der Tabelle 1 angegeben.

#### Beispiel 4

Herstellung von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat)

Auch für die Präparation von  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat) wurde von der Verbindung  $\eta^5$ -1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydrofluorenyltitantrimethoxid ausgegangen. 4 ml einer 0,5 molaren Lösung dieser Verbindung im Lösungsmittel Toluol wurden langsam zu 12 ml einer 0,5 molaren Lösung von Pentafluorbenzoësäure in Toluol bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in einer Glovebox unter Rühren zugegeben und weitere 20 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert. Im Anschluß wurde dieses Gemisch bei reduziertem Druck und unter Rühren vorsichtig eingeengt und für mehrere Tage so belassen. Dann wurde das Produkt in der Glovebox separiert, mehrmals mit etwas Toluol aufgenommen und die flüchtigen Bestandteile jeweils unter hohem Vakuum vollständig entfernt. Das erhaltene Produkt war von dunkelrotbrauner Farbe.

Die Elementaranalyse des Endproduktes ergab folgende Werte:

Experimentell: C: 48,5 % H: 2,1 % Ti: 5,9 %

Berechnet: C: 47,8 % H: 2,0 % Ti: 5,6 %

Polymerisation mit dieser Metallkomplexverbindung:

Auch mit dieser Metallkomplexverbindung als Bestandteil der Katalysatorzusammensetzung wurde zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens wie in den in Beispiel 3 angegebenen Präparations-, Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen verfahren und der Polymerisationsumsatz sowie die daraus ermittelte Polymerisationsaktivität und die Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols in der Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In Analogie zum Beispiel 4 wurde  $\eta^5$ -Octahydrofluorenyltitantris(pentafluorbenzoat) als Metallkomplexverbindung genutzt und unter den Polymerisationsbedingungen des Beispiels 4 gearbeitet, wobei jedoch kein Triisobutylaluminium als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel  $R_a Al Y_{3-a}$  Verwendung fand.

Das gleichfalls in der Tabelle 1 aufgeführte Polymerisationsresultat und die Eigenschaften des hergestellten syndiotaktischen Polystyrols zeigen im Vergleich zu denen des Beispiels 4, daß besonderes ein wesentlich geringerer Polymerisationsumsatz und damit eine stark reduzierte Polymerisationsaktivität die Folgen dieser nicht erfundungsgemäßen Vorgehensweise sind.

#### Beispiele 6 bis 10

Die Beispiele 6 bis 10 wurden unter Verwendung der in den Beispielen 1, 3 und 4 hergestellten Metallkomplexverbindungen mit den nach Beispiel 1 (Beispiel 8) bzw. Beispiel 3 (Beispiele 6, 7, 9 und 10) präparierten Katalysatorzusammensetzungen entsprechend den Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen des Beispiels 1 (Beispiel 8) bzw. Beispiels 3 (Beispiele 6, 7, 9 und 10) erhalten. Hierbei wurde analog den in der Tabelle 2 enthaltenen Angaben mit der entsprechenden Metallkomplexverbindung bei Polymerisationstemperaturen von 50 °C bzw. 70 °C und Polymerisationszeiten von 15 min gearbeitet. Gleichzeitig gibt die Tabelle 2 eine Übersicht über Umsätze und Eigenschaften der Polymerivate und belegt somit die sehr hohen

Polymerisationsaktivitäten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen sowie die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäß erzielbaren Polymerate.

#### Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

In diesem Beispiel wurde  $\eta^5$ -Pentamethyl-cyclopentadienyltitantrifluorid als Metallkomplexverbindung in der Katalysatorzusammensetzung verwendet und nach der Vorgehensweise des Beispiels 6 verfahren. Die Analyse des erhaltenen syndiotaktischen Polystyrols mittels SEC ergab eine massenmittlere Molmasse  $M_w$  von 1 530 000 g/mol bei einer Polydispersität als Quotient aus massenmittlerer und zahlenmittlerer Molmasse von 3,3.

Ein solches gegenüber den obigen erfindungsgemäßen Beispielen unter vergleichbaren Bedingungen erhaltenes Polymerisat weist eine so extrem hohe massenmittlere Molmasse  $M_w$  auf, die eine geeignete Verarbeitung dieser syndiotaktischen Polystyrole mit den für Kunststoffe üblichen Verarbeitungsverfahren und -bedingungen wie beispielsweise Spritzgießen oder Extrusion nicht erlaubt.

Tabelle 1 Polymerisationsergebnisse und Eigenschaften der syndiotaktischen Polystyrole der Beispiele 3 bis 5

Beispiel Nr.	Metallkomplex-verbinding	Polymerisationsstemperatur [°C]	Polymerisationszeit [min]	Umsatz [Masse-%]	Polymerisationsaktivität [kg SPS/(mol Kat x mol St x h)]x10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> [g/mol]x10 <sup>-3</sup>	Polydispersität	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]
3	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> -(OCOCF <sub>3</sub> )	50	45	46,3	102,2	781	2,1	270	214
4	[656]Ti(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	45	59,9	131,8	787	2,2	270	219
5	[656]Ti(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	45	2,1	4,6	-	-	-	-

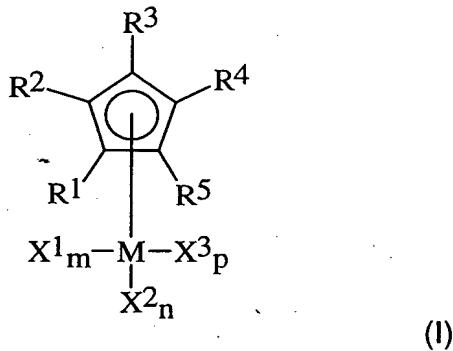
**Tabelle 2** Polymerisationsergebnisse und Eigenschaften der syndiotaktischen Polystyrole der Beispiele 6 bis 10

Beispiel Nr.	Metallkomplex-verbbindung	Polymerisations-temperatur [°C]	Polymerisationszeit [min]	Umsatz [Masse-%]	Polymerisationsaktivität [kg SPS/(mol Kat x mol St x h)] x 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> [g/mol] x 10 <sup>-3</sup>	Polydispersität	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>k</sub> [°C]
6	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> - (OCOCF <sub>3</sub> )	50	15	12,4	82,0	1120	2,8	270	217
7	[656]Ti(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	50	15	24,1	159,5	1220	2,5	270	217
8	(Cp <sup>*</sup> Ti(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	70	15	25,3	132,0	1250	2,5	268	214
9	[656]Ti(OMe) <sub>2</sub> - (OCOCF <sub>3</sub> )	70	15	45,2	299,5	376	2,0	270	220
10	[656]Ti(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	70	15	55,2	365,4	396	2,2	270	222

## Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren auf der Grundlage von fluorhaltigen Metallkomplexverbindungen, enthaltend

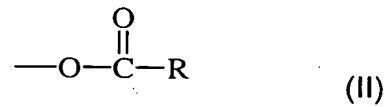
a) mindestens eine Metallkomplexverbindung der allgemeinen Formel (I)



wobei

M ein Metall der vierten Nebengruppe oder der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente,  
 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  gleich oder unterschiedlich ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Arylalkenylgruppe oder eine Gruppe der Struktur  $-OR$ ,  $-NR_2$ ,  $-PR_2$ ,  $-SR$  oder  $-BR_3$  mit R gleich oder unterschiedlich analog zu  $R^1$  bis  $R^5$  mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 25, wobei ein oder mehrere Reste  $R^1$  bis  $R^5$  zu einem oder mehreren Ringsystemen zusammengeschlossen sein können,  
 $X^1, X^2, X^3$  Wasserstoff, Chlor, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkylarylgruppe, eine Alkoxygruppe,

eine Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15 und mindestens eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)



mit

R als Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Arylgruppe, Aralkylgruppe, Alkylarylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 15, wobei die Reste der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  gleich oder unterschiedlich sein können und mindestens eine Gruppe der Formel (II) zusätzlich mindestens ein Fluoratom anstelle eines mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatoms enthält, darstellt und

m, n, p gleich 0, 1, 2 oder 3 sein können und die Summe aus m, n und p gleich 1, 2 oder 3 ist,

und die auch in dimerer Form vorliegen kann,

b) mindestens eine aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III)



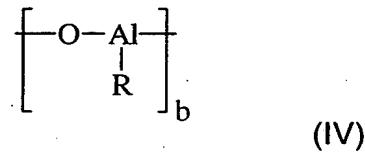
mit

R als Alkylgruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Alkenylgruppe mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 2 bis 12,

Y als Wasserstoff, Halogen oder Alkoxygruppe,

a als ganze Zahl von 1 bis 3 und

c) mindestens ein Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV)



wobei

- R gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, Arylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkylarylgruppen, Alkoxygruppen oder Aryloxygruppen mit einer Zahl der Kohlenstoffatome je Rest von 1 bis 10, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sein können, und
- b eine ganze Zahl von 2 bis 30 bedeutet.

2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindungen zu den Metallkomplexverbindungen im Bereich von 0,5 bis 300 liegt.
3. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Alumoxane zu den Metallkomplexverbindungen 5 bis 1000 beträgt.
4. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Cyclopentadienylgruppe, die Pentamethylcyclopentadienylgruppe, die Indenylgruppe, die Tetrahydroindenylgruppe, die Fluorenylgruppe oder die Tetrahydrofluorenylgruppe.
5. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als zum Metall koordinierte  $\eta^5$ -Cyclopentadienylgruppe der Metallkomplexverbindung die Octahydrofluorenylgruppe.

6. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Trifluoracetatgruppe.
7. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Gruppe der allgemeinen Formel (II) der Metallkomplexverbindung die Pentafluorbenzoatgruppe.
8. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) eine solche verwendet wird, bei der a einen Wert von 3 besitzt.
9. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als aluminiumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (III) Triisobutylaluminium Verwendung findet.
10. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) teilweise oder vollständig durch eine oder mehrere organische Borverbindungen substituiert ist.
11. Katalysatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Alumoxan der verallgemeinerten Strukturformel (IV) ein Methylalumoxan eingesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der in Anspruch 1 genannten Komponenten in umgekehrter Reihenfolge stattfindet.
13. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren, insbesondere von syndiotaktischen Styrolpolymeren.

14. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren in Gegenwart der in Anspruch 1 genannten Katalysatorzusammensetzung bei einem Molverhältnis von Monomeren zu Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel (I) von 20 bis 1 000 000, vorzugsweise von 30 000 bis 800 000 und bei Temperaturen von 20 °C bis 130 °C, vorzugsweise von 40 °C bis 100 °C, polymerisiert werden.
15. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer Styrol eingesetzt wird.
16. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere substituierte Styrole verwendet werden.
17. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß andere Vinylmonomere als Comonomere Verwendung finden.
18. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Styrol und p-Methylstyrol als Monomere eingesetzt werden.
19. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bezüglich der Metallkomplexverbindungen als Donatoren wirksame Substanzen zugesetzt werden.
20. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischen Styrolpolymeren nach den Ansprüchen 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Donatoren wirksame Substanzen Phenylsilan oder Octylsilan zugesetzt werden.

22.07.93

21. Syndiotaktische Styrolpolymere, hergestellt durch Polymerisation mit der in Anspruch 1 aufgeführten Katalysatorzusammensetzung.

